

**Styrene monomers with 2,2-bis-tri:fluoro-methyl-oxy:ethano bridging gps. - useful for prodn. of polymeric binders for radiation-sensitive, positive and negative deep-UV resists**

Patent Number: DE4207261  
Publication date: 1993-09-09  
Inventor(s): PAWLOWSKI GEORG DR (DE); PRZYBILLA KLAUS-JUERGEN DR (DE); DAMMEL RALPH DR (US)  
Applicant(s): HOECHST AG (DE)  
Requested Patent: ☒ DE4207261 ←  
Application Number: DE19924207261 19920307  
Priority Number(s): DE19924207261 19920307  
IPC Classification: C07C33/48; C07C69/96; C08F12/20; C08F12/22; C08L25/18; G03F7/039  
EC Classification: C07C33/48A, C07C69/96, C08F12/22, G03F7/039, G03F7/004F  
Equivalents:

**Abstract**

Cpds. of formula (I) are new, where R1 = acid-cleavable gp.; R2 = H or opt. halo-substd. 1-4C alkyl; R3-R6 = H, halo, or opt. halo-substd. 1-20C aliphatic, 6-14C aromatic or 7-20C araliphatic gp. Also claimed are polymers (II) contg. at least 10 mole percent units derived from (I). Also claimed are radiation-sensitive mixts. (II) contg. polymer binders with acid-cleavable side-gps. (II) and cpds. (IV) which produce strong acid on irradiation.

Pref. R1 - tri(1-4C alkyl)-methyl, di(1-4C alkyl)-(6-10C aryl)-methyl, benzyl, tri(1-20C alkyl)-silanyl, (1-20C alkoxy)carbonyl, tetrahydropyranyl or tetrahydrofuryl, pref. tert.-butoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, pentyloxycarbonyl, trimethylsilanyl, tert.-butyl or 1-methyl-1-1-phenylethyl, esp. pref. tert.-butoxycarbonyl, pref. in the para position w.r.t. -CR<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>; R2 = H or Me and R3-R6 = H.

USE/ADVANTAGE - Used for the prodn. of positive and negative, "chemically-reinforced" deep-UV resists with good etching resistance, transparency, hydrophilic/hydrophobic balance and adhesion properties (cf. prior-art poly-(4-hydroxystyrene) and novolaks); (II) are easily prepd. from inexpensive bulk chemicals. The claims also include (a) a recording material with a substrate and a radiation-sensitive layer of (III), and (b) a process for producing relief structures or for structuring semiconductor wafers, by applying mixt. (III) to a conventionally pretreated substrate, drying to give a 0.1-5 micron layer, irradiating to produce an image, opt. heating to temps. up to 150 deg.C and then treating with aq. alkaline solvent to form a positive image or with organic solvent to form a negative image.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 07 261 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 07 261.1  
㉑ Anmeldetag: 7. 3. 92  
㉒ Offenlegungstag: 9. 9. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 C 69/96  
C 07 C 33/48  
C 08 F 12/22  
C 08 F 12/20  
C 08 L 25/18  
G 03 F 7/039  
// (C08F 212/14,  
212:08)C08F 220:10,  
220:56,216:14

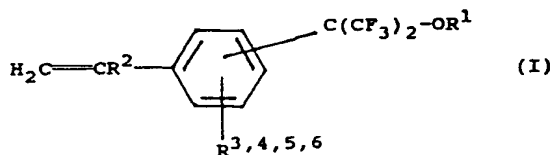
DE 42 07 261 A 1

㉔ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:  
Przybilla, Klaus-Jürgen, Dr., 6000 Frankfurt, DE;  
Dammel, Ralph, Dr., Coventry, R.I., US; Pawlowski,  
Georg, Dr., 6200 Wiesbaden, DE

㉖ Styrol-Monomere mit 2,2-Bis-trifluormethyl-oxaethano-Brückengliedern und deren Verwendung

㉗ Die Erfindung betrifft Monomere der allgemeinen Formel I



mit einer Hexafluor-2-hydroxy-isopropyl-Gruppe und damit aufgebaute Polymere sowie ein strahlungsempfindliches Gemisch, das diese Polymere als Bindemittel enthält und in Wasser und wäßrig-alkalischen Lösungen unlöslich oder zumindest schwer löslich ist. Das Gemisch enthält weiterhin eine photoaktive Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure freisetzt, die ihrerseits in dem Bindemittel vorhandene Schutzgruppen abspaltet und dadurch bewirkt, daß die Löslichkeit des Bindemittels und somit auch des Gemisches in wäßrig-alkalischer Lösung stark ansteigt. Das Gemisch ist besonders sensitiv gegenüber UV(220-400 nm)-, Elektronen- und Röntgenstrahlen und eignet sich besonders als Resistmaterial, doch auch zur Herstellung von Druckplatten. Außerdem betrifft die Erfindung ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen positiv oder negativ arbeitenden Schicht, die das erfindungsgemäße Gemisch enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen oder zur Strukturierung von Wafern.

DE 42 07 261 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 036/325

13/65

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Styrol-Monomere, an deren aromatischem Ring säurespaltbare Gruppen über 2,2-Bis-trifluormethyl-oxaethano-Brückenglieder gebunden sind, und damit hergestellte Polymere. Sie betrifft weiterhin ein mit diesen Polymeren hergestelltes strahlungsempfindliches Gemisch sowie ein mit dem Gemisch herstellbares Aufzeichnungsmaterial. Die Erfindung betrifft schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen und zur Strukturierung von Halbleiter-Wafern.

Strahlungsempfindliche Gemische zur Herstellung von Druckplatten oder zur Strukturierung von Halbleiter-Oberflächen sind an sich bekannt. Als Photoresistmaterialien zur Herstellung von Halbleiter-Bausteinen werden bevorzugt positiv arbeitende Gemische verwendet, die ein in wäßrig-alkalischer Lösung lösliches, zumindest jedoch quellbares, polymeres Bindemittel, wie Poly(4-hydroxy-styrol) oder ein Novolak, und ein ortho-Chinondiazid enthalten. Diese Gemische zeigen jedoch häufig eine geringe Strahlungsempfindlichkeit, insbesondere wenn kurzwellige Strahlung eingesetzt wird. Novolake zeigen eine hohe intrinsische Absorption im Deep-UV-Bereich (220 bis 300 nm) und sind daher als Bindemittel in einem einlagigen Deep-UV-Resist ungeeignet. Poly(4-hydroxy-styrol) weist demgegenüber eine geringere Absorption im UV-Bereich auf und zeichnet sich auch durch einen höheren Wärmestand aus. Dieses Polymer läßt sich jedoch nur durch aufwendige mehrstufige Synthesen herstellen. Zwischenprodukt in einem Herstellungsverfahren ist 4-Hydroxy-acetophenon; in einem anderen ist es 1-Acetoxy-4-brom-benzol. Das 1-Acetoxy-4-brom-benzol kann mit Ethen zu 4-Acetoxy-Styrol umgesetzt werden (Heck-Reaktion). Das Monomer "4-Hydroxy-styrol" ist in freier Form nicht beständig. Die Verwendung des Poly(4-hydroxy-styrols) in strahlungsempfindlichen Gemischen ist wegen der unausgewogenen Hydrophilie/Hydrophobie-Bilanz sowohl in Drei- als auch in Zweikomponentensystemen problematisch.

Positiv und negativ arbeitende Resistgemische mit Aryldiazonium-, Diaryliodonium- oder Triarylsulfonium-halogenid als Photoinitiator, der bei Bestrahlung Säure freisetzt, sowie Poly(4-tert.-butoxycarbonyloxy-styrol), Poly(4-tert.-butoxycarbonyloxy- $\alpha$ -methyl-styrol), Poly(4-tert.-butoxycarbonyl-styrol) oder Poly(methacrylsäure-tert.-butylester) als Bindemittel mit säurelabilen Seitengruppen sind in der US-A 44 91 628 beschrieben. Nach Abspaltung der säurelabilen Seitengruppen weist das Bindemittel phenolische Hydroxygruppen bzw. Carboxygruppen auf.

Ein strahlungsempfindliches Gemisch mit einem silylierten Polymer und einem Salz, das bei Bestrahlung eine Brönsted-Säure bildet, ist in den USA 46 89 288 und 47 70 977 genannt. Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polymeren dienen 4-(N,N-Bis-trialkylsilyl-amino)-styrol, 4-Trialkylsilyloxy-styrol oder 4-Trialkylsilyloxyalkyl-styrol. Durch die photolytisch erzeugte Säure werden die Trialkylsilylgruppen aus den Polymeren abgespalten, woraufhin in dem Polymer primäre aromatische Aminogruppen, phenolische Hydroxygruppen oder primäre aliphatische Hydroxygruppen zurückbleiben, die dem Polymer dann eine stark erhöhte Löslichkeit in wäßrig-alkalischen oder alkoholischen Entwicklern verleihen. Als säurebildende Salze sind wiederum die bereits oben erwähnten Oniumsalze, insbesondere Sulfonium- und Iodoniumsalze, genannt. Ein Überblick über die Verwendung von Oniumsalzen in Photoresist-Gemischen findet sich in dem Aufsatz von Crivello in arg. Coatings and Appl. Polym. Sci., 48 (1985) Seite 65 bis 69.

Copolymere, die über ein phenolisches Sauerstoffatom gebundene säurelabile Gruppen enthalten, wie Copolymere aus 4-Hydroxy-styrol und 4-(tert.-Butoxycarbonyloxy)-styrol, sind aus J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed., 24 (1986), Seite 2971 bis 2980 bekannt.

Aus Derwent Chemical Patent Index, Section G, Accession No. 90-0 12 301/02 (= JP-A 01-2 93 337) ist ein negativ arbeitender Deep-UV-Photoresist bekannt, der neben einem Homo- und Copolymer mit Einheiten aus 4-(2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol ein Azid als Vernetzungskomponente enthält.

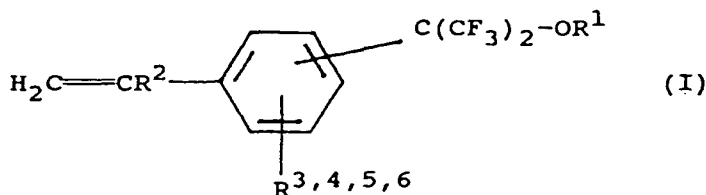
Ein ebenfalls negativ arbeitender Elektronenstrahlresist, der Polymere mit den gleichen Einheiten wie in der vorangehend zitierten Arbeit enthält, ist auch in Chemical Abstracts 109 139165v (= JP-A 62-2 40 953) offenbart. Das Monomer, 4-(2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol, ist auf einfache Weise durch eine Grignard-Reaktion aus 4-Chlor-styrol und Hexafluoraceton zugänglich. Das Monomer ist, im Gegensatz zu 4-Hydroxy-styrol, in freier Form beständig.

Eine Übersicht über die Synthese, Eigenschaften und technischen Anwendungen von Polymeren, die aus Hexafluoraceton abgeleitet sind, geben E.P. Cassidy, T. M. Aminabhavi und J. M. Farley, J. Macromol. Chem., Chem. Phys., C 29 (1989) Seite 365 bis 429.

Positiv arbeitende Resists, die Polymere mit Einheiten aus 4-(2,2, 2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol enthalten, waren nicht bekannt. Aus dem Stand der Technik waren auch keine Polymere bekannt, die etwa an der Hydroxygruppe der eingangs genannten Monomereinheiten substituiert wären.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Bindemittel für positiv und negativ arbeitende, "chemisch verstärkte" Deep-UV-Resists mit guter Ätzresistenz, guter Transparenz und hohem Wärmestand bereitzustellen, die zudem noch wäßrig-alkalisch entwickelbar sein sollen.

Die Aufgabe wird gelöst durch Polymere, die herstellbar sind aus Monomeren der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine durch Säure abspaltbare Gruppe,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierten (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) Alkylrest,

R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff- oder Halogenatome, gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte aliphatische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte aromatische Reste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte araliphatische Reste mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen

R<sup>1</sup> eine Tri(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)alkylmethyl-, Di(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)alkyl-(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)aryl-methyl-, Benzyl-, Tri(C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>)alkylsilanyl-, (C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>)Alkoxy-carbonyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydrofuran-Gruppe,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und

R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoffatome sind.

Die Gruppe —C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—OR<sup>1</sup> ist bevorzugt para-ständig zu der gegebenenfalls substituierten Vinylgruppe —CR<sup>2</sup>=CH<sub>2</sub>.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, in denen R<sup>1</sup> eine tert.-Butoxy-carbonyl-, Isopropoxy-carbonyl-, Pentyloxy-carbonyl-, Trimethylsilanyl-, tert.-Butyl- oder 1-Methyl-1-phenyl-ethylgruppe ist. Die tert.-Butoxy-carbonylgruppe ist von ganz besonderer Bedeutung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Monomeren kann beispielsweise durch Umsetzung von 4-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol mit einem Derivatisierungs-Reagens, wie Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester, erfolgen.

Es war nicht zu erwarten, daß die tertiäre Hydroxygruppe in dem 4-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol so glatt mit einem Derivatisierungs-Reagens reagieren würde, da ihre Nucleophilie durch den elektronischen Zug der geminalen Trifluormethylgruppen stark herabgesetzt ist. Die in dieser Reaktion neu gebildete Esterbindung ist zudem unerwartet stabil. Die Differentialthermoanalyse belegt, daß die tert.-Butoxy-carbonyloxy-Gruppe aus dem Poly((1-tert.-butoxy-carbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol) erst bei Temperaturen von mehr als 150°C abgespalten wird. Der Fachmann hätte eher erwartet, daß die Esterbindung destabilisiert ist, da 6 vicinale Fluoratome einen starken elektronischen Zug ausüben.

Die mit den genannten Monomeren herstellbaren erfindungsgemäßen Polymere sind bevorzugt Homopolymere, können jedoch auch Co-, Ter- oder höhere Polymere sein, d. h. neben den Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I können gegebenenfalls noch andere Einheiten vorhanden sein. Diese Einheiten sind bevorzugt solche, die sich von den "ungeschützten" Monomeren der allgemeinen Formel I ableiten (in diesem Falle ist R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom). Daneben bzw. darüber hinaus können in den Polymeren noch Einheiten aus üblichen Vinylmonomeren vorkommen. Als "übliche" Monomere kommen besonders Styrol und α-Methyl-styrol in Frage. Die Haftungseigenschaften des Polymers lassen sich auf diese Weise modifizieren. Schließlich kommen auch Vinylether sowie Ester und Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure als Comonomere in Betracht.

Werden Silicium enthaltende Monomere mitverwendet, so zeigen die Polymere und entsprechend die damit hergestellten Gemische eine erhöhte Plasmabeständigkeit.

Copolymere mit Maleimid besitzen eine erhöhte Glasübergangstemperatur und zeigen zudem eine erhöhte Löslichkeit in wäßrig-alkalischer Lösung. Die erhöhte Glasübergangstemperatur wird auf eine Versteifung der Polymerkette durch die Maleimid-Einheiten zurückgeführt.

Der Gehalt an Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I in den erfindungsgemäßen Polymeren beträgt mindestens 10 mol-%. Das mittlere Molekulargewicht M<sub>n</sub> liegt zwischen 2000 und 100 000, vorzugsweise zwischen 5000 und 40 000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen im Vergleich zu dem bisher als Bindemittel verwendeten Poly(4-hydroxystyrol) oder den Novolaken die folgenden Vorteile:

- a) gute Transparenz im Deep-UV-Bereich,
- b) hoher Wärmestand,
- c) gute Ätzesistenz,
- d) ausgewogene Hydrophilie/Hydrophobie-Bilanz,
- e) gute Haftungseigenschaften,
- f) leichte präparative Zugänglichkeit aus preiswerten Bulkchemikalien.

Die tertiären Hydroxygruppen verleihen den erfindungsgemäßen Polymeren überraschenderweise sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften wie phenolische Hydroxygruppen. So zeigen Poly(4-hydroxystyrol) und Poly((2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol) eine ähnlich hohe Löslichkeit in wäßrig-alkalischen Lösemitteln.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen herstellbar. Zum einen können die oben genannten erfindungsgemäßen Monomere allein oder mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Zum anderen können "ungeschützte" Monomere der allgemeinen Formel I, d. h. solche, in denen R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom steht, polymerisiert werden. In einem Folgeschritt können dann die säurelabilen Gruppen R<sup>1</sup> eingeführt werden. Dieses Herstellungsverfahren ist jedoch nicht bevorzugt, da sich die Hydroxygruppen in den Polymeren nicht immer in reproduzierbarer Weise derivatisieren lassen. Zudem ist es bei dem zweistufigen Verfahren unvermeidlich, daß Reste der bei der Derivatisierung verwendeten Base im Produkt verbleiben.

Ein anderes zweistufiges Verfahren geht aus von Polymeren mit substituierbaren Phenylgruppen. Diese Gruppen werden zunächst mit 2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl-Gruppen substituiert. Aus diesen Polymeren mit einem beliebigen Gehalt an 2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl-Gruppen lassen sich

die erfindungsgemäßen Polymere herstellen. Die Hydrophilie und damit die Entwickelbarkeit mit wäßrig-alkalischen Lösemitteln lassen sich damit beliebig einstellen. In einem Folgeschritt werden dann wiederum die säurelabilen Gruppen R<sup>1</sup> eingeführt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß billige, großtechnisch hergestellte Polymere als Ausgangsmaterialien verwendbar sind. Zum Beispiel kann Polystyrol zunächst mit Hexafluoracet-

5 ton und dann mit Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester zu einem erfindungsgemäßen Polymer umgesetzt werden. Die oben beschriebenen Polymeren eignen sich besonders als Bindemittel in Photoresist-Gemischen. Diese Gemische enthalten neben den Polymeren noch mindestens eine Verbindung, die unter der Einwirkung aktini-

10 scher Strahlung eine starke Säure bildet. Teil der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch der oben genannten Art enthält. Das Aufzeichnungsmaterial kann beispielsweise ein mit einem Photoresist beschichteter Halbleiter-Wafer oder ein Druckplattenträger mit einer strahlungsempfindlichen Schicht sein.

Als Photoinitiator in dem strahlungsempfindlichen Gemisch ist im Prinzip jede Verbindung geeignet, die unter 15 Bestrahlung eine starke Säure bildet. Besonders geeignet sind jedoch Sulfoniumsalze der allgemeinen Formel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>S)X, worin X für ein Anion steht, insbesondere für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, p-Toluolsulfonat und Hexafluorpropan-sulfonat. Geeignet sind jedoch auch Nitrobenzylester, Bis-sulfonyl-diazomethane, Sulfonsäureester von Pyrogallol, N-Hydroxy-imiden und N-Hydroxy-pyridonen sowie Halogenverbindungen. In

20 Deep-UV-Resists sind Iodonium- und besonders Sulfoniumsalze bevorzugt.

In dem erfindungsgemäßen Gemisch können noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein, wie Haftvermittler, Netzmittel, Farbstoffe und Weichmacher. Gegebenenfalls können auch geringe Mengen an Sensibilisatoren zugesetzt sein, die den Photoinitiator für Strahlung im Bereich des längerwelligen Ultraviolett bis hin zum Bereich des sichtbaren Lichts sensibilisieren. Für diesen Zweck sind polycyclische Aromaten, wie 25 Pyren und Perylen, bevorzugt, doch auch Farbstoffe können geeignet sein.

Der Gehalt an polymeren Bindemitteln mit säurespaltbaren Gruppen in dem strahlungsempfindlichen Gemisch beträgt im allgemeinen 45 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 90 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe. Der Säurebildner ist in dem Gemisch in einem Anteil von 55 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 2 Gew.-%, enthalten, wiederum bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe.

30 Um das erfindungsgemäße Gemisch auf ein Trägermaterial auftragen zu können, wird es bevorzugt in einem organischen Lösemittel gelöst, wobei der Feststoffgehalt in der Lösung im allgemeinen in einem Bereich von 5 bis 40 Gew.-% liegt. Als Lösemittel besonders geeignet sind aliphatische Ketone, Ether und Ester, sowie beliebige Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Alkylenglykol-monoalkylether, wie Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Ethylenglykol-monobutylether und 1-Methoxy-isopropanol, Alkylenglykol-alkylether-ester, wie 35 Methylcellosolve-acetat, Ethylcellosolve-acetat, Propylenglykol-monomethylether-acetat und Propylenglykol-monoethylether-acetat, Ketone, wie Butanon, Cyclopentanon und Cyclohexanon, Acetate, wie Butylacetat, und schließlich Aromaten, wie Toluol und Xylol. Die Auswahl des Lösemittels bzw. des Lösemittelgemisches richtet sich nach der Art des polymeren Bindemittels und des Photoinitiators.

Die Lösung des strahlungsempfindlichen Gemisches wird gewöhnlich auf die Oberfläche eines Substrats, 40 beispielsweise eines oberflächlich oxidierten Silicium-Wafers, aufgeschleudert (spin coating) und dann getrocknet. Getrocknet wird normalerweise bei Temperaturen von 70 bis 130°C. Nach dem Trocknen beträgt die Schichtdicke im allgemeinen 0,1 bis 5 µm, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm. Anschließend wird die strahlungsempfindliche Schicht bildmäßig bestrahlt, z. B. unter Verwendung einer Photomaske. Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch eignet sich besonders für die Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht (200 bis 45 300 nm).

Als Strahlungsquelle besonders geeignet sind KrF-Excimer-Laser, die Strahlung einer Wellenlänge von 248 nm aussenden. Die für eine vollständige Differentiation erforderliche Belichtungsenergie liegt für eine 1 µm dicke Schicht im allgemeinen zwischen 5 und 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Nach dem bildmäßigen Bestrahlen wird das beschaltete Substrat gegebenenfalls noch kurz ausgeheizt bei Temperaturen von bis zu 150°C (post-bake). Entwickelt 50 wird das bestrahlte Aufzeichnungsmaterial dann üblicherweise mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler. Dieser Entwickler weist gewöhnlich einen pH-Wert zwischen 12 und 14 auf. In dem Entwicklungsschritt werden die bestrahlten Bereiche ausgewaschen, so daß ein positives Bild zurückbleibt. Die Auflösung dieses Bildes liegt im Submikron-Bereich.

Werden organische Lösemittel, wie Toluol oder Anisol, als Entwicklungslösemittel verwendet, so erhält man 55 ein negatives Bild, da diese Lösemittel die unbestrahlten Bereiche, die eine höhere Lipophilie als die bestrahlten aufweisen, abtragen.

Die entwickelten Resiststrukturen können noch nachgehärtet werden. Dies wird im allgemeinen durch Erhitzen auf einer "hot-plate" auf eine Temperatur unterhalb der Fließtemperatur und anschließendes ganzflächiges Belichten mit der UV-Strahlung (200 bis 250 nm) einer Xenon-Quecksilberdampfampe erreicht. Durch die 60 Nachhärtung werden die Resiststrukturen so vernetzt, daß sie im allgemeinen bis zu Temperaturen von über 200°C stabil sind und nicht zu fließen beginnen. Die Nachhärtung kann auch ohne Temperaturerhöhung allein durch Einwirkung von UV-Strahlung erfolgen.

Teil der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen und zur Strukturierung von Halbleiter-Wafern, bei dem eine strahlungsempfindliche Schicht, die nach dem Trocknen eine Dicke von 0,1 bis 5 µm aufweist, auf ein in üblicher Weise vorbehandeltes Substrat aufgetragen, getrocknet, bildmäßig bestrahlt, gegebenenfalls auf Temperaturen bis zu 150°C erhitzt und anschließend entweder mit 65 einem wäßrig-alkalischen Lösemittel zur Erzeugung eines positiven Bildes oder mit einem organischen Lösemittel zur Erzeugung eines negativen Bildes entwickelt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die strah-

empfindliche Schicht das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch enthält.

Die nachstehend beschriebenen Beispiele illustrieren die Erfindung, sollen aber keine Einschränkung bewirken. Gt steht im Folgenden für Gewichtsteile.

Die allgemeine Synthesevorschrift für Beispiel 1 ist dem Aufsatz von E. M. Pearce, T. K. Kwei und B.Y Min, J.Macromol.Sci.-Chem., A21 (1984), 1181 — 1216, entnommen.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von 3-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol

16,7 g 3-Brom-styrol (91 mmol) werden mit 2,3 g Magnesium-Spänen in Tetrahydrofuran (THF) zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Dann wird Hexafluoracetone bis zur Sättigung des Reaktionsgemisches eingeleitet. Dieses wird anschließend auf Eis gegossen und angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und destilliert. Siedepunkt: 54°C/0,5 mbar; Ausbeute: 15,4 g (62%)

#### Beispiel 2

##### Herstellung von 2-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol

17,6 g 3-Brom-styrol (96 mmol) werden mit 2,5 g Mg-Späne in THF zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Dann wird Hexafluoracetone bis zur Sättigung des Reaktionsgemisches eingeleitet. Der Ansatz wird auf Eis gegossen, angesäuert, die organische Phase abgetrennt und destilliert. Siedepunkt: 54°C/0,5 mbar; Ausbeute: 14,6 g (56%)

#### Beispiel 3

##### Herstellung von 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol

Zu einer Lösung aus 45 g (166 mmol) 4-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol in THF werden 30 g  $K_2CO_3$  gegeben. Unter Rühren wird dann bei Raumtemperatur eine Lösung von 37 g (169 mol) Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester in THF zugetropft. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung vollständig. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und zieht das Lösemittel ab. Man erhält ein weißes kristallines Produkt, das aus Diisopropylether umkristallisiert wird. Schmelzpunkt: 68°C, Ausbeute: 97%

#### Beispiel 4

3-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol wird gemäß dem in Beispiel 3 angegebenen Verfahren hergestellt. Man erhält in 97%iger Ausbeute ein klares Öl.

#### Beispiel 5

2-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol wird gemäß dem in Beispiel 3 angegebenen Verfahren hergestellt. Man erhält in 95%iger Ausbeute ein klares Öl.

#### Beispiel 6

Synthese eines Copolymers aus 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol und 4-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol:

10 g (27 mmol) 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol und 1,82 g 4-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol werden mit 0,221 g (1,35 mmol) Azobisisobutyronitril (AIBN) in 70 ml destilliertem THF 8 h unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Das Polymer wird in 1400 ml Methanol/Wasser (1:1) ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 9,9 g,

$UV_{248} \text{ nm}: 0,15 \mu\text{m}^{-1}$ ,

$M_w: 31\,000 \text{ g/mol}$ ,  $M_n: 22\,000 \text{ g/mol}$ .

#### Beispiel 7

Herstellung von teilweise mit (2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-Gruppen substituiertem Polystyrol:

52 g Styrol (0,5 mol) werden in 150 ml 1,2-Dichlorethan auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Man gibt eine kleine Menge  $AlCl_3$  dazu und wartet bis die stark exotherme Polymerisationsreaktion abgeschlossen ist. Es werden 3 g  $AlCl_3$  nochmals zur Reaktionslösung gegeben und 42 g Hexafluoracetone (HFA) (0,25 mol) bei  $+5^\circ\text{C}$  eingeleitet. Nach kurzer Zeit ist das HFA umgesetzt. Man gießt auf Eis, trennt die organische Phase ab und wäscht sie mehrmals mit Wasser. Die organische Phase wird getrocknet und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein leicht gelblicher Feststoff zurück, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wird und sich dann gut verreiben läßt.

Ausbeute: 90 g (95%)  
 $UV_{248\text{ nm}}: 0,16\text{ }\mu\text{m}^{-1}$   
 $M_w: 53\,000\text{ g/mol}$   
 $M_n: 25\,000\text{ g/mol}$

Abtragsrate	Entwickler- konzentration
14 nm	0,18 n TMAH*
185 nm	0,27 n TMAH
770 nm	0,36 n TMAH
1650 nm	0,45 n TMAH

\*Tetramethylammoniumhydroxid

#### Beispiel 8

Einführen der tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe in das Polymer:  
 18,7 g (100 mmol) des in Beispiel 7 hergestellten Polymers werden in 100 ml THF mit 15 g  $K_2CO_3$  verrührt und 6 g Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester in THF zugetropft. Diese Menge an Ester reicht aus, um 50% der Hydroxygruppen des Polymers zu derivatisieren. Der Ansatz wird auf Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Essigester extrahiert. Das Lösemittel wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgezogen, der Rückstand in THF aufgenommen und aus Methanol/Wasser 1:1 ausgefällt.

Ausbeute: 21 g,  
 $UV_{248\text{ nm}}: 0,14\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ .

Die thermogravimetrische Analyse ergab Werte, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die Abspaltung der Schutzgruppe beginnt bei 150°C.

#### Beispiel 9

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus 2,5 Gt eines Polymeren aus 80 mol-% 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol und 20 mol-% 4-(2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol, hergestellt analog Beispiel 6 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampfampe und einem zwischengeschalteten Interferenzfilter mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (25 mJ/cm<sup>2</sup>). Danach wird der Wafer 1 min bei 90°C gehalten und mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 60 s lang entwickelt. Strukturen von 0,50  $\mu\text{m}$  (line/space) werden noch aufgelöst.

#### Beispiel 10

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus 2,5 Gt des teilweise mit 2,2,2-trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethyl-ethyl-Gruppen substituierten Polystyrols aus Beispiel 8, 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$  filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampfampe und eines zwischengeschalteten Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (60 mJ/cm<sup>2</sup>). Danach wird der Wafer 1 min bei 90°C gehalten und mit einer 0,45 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 120 s lang entwickelt. Strukturen von 0,50  $\mu\text{m}$  (line/space) werden noch aufgelöst.

## Beispiel 11

Synthese von Copolymeren aus 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol und Styrol

10 g (27 mmol) 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol und 2,80 g Styrol werden mit 0,443 g (2,70 mmol) AIBN in 70 ml destilliertem THF 8 h unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Das Polymer wird in 1400 ml Methanol/Wasser (1:1) ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 12,0 g,  
UV<sub>248 nm</sub>: 0,17 µm<sup>-1</sup>,  
M<sub>w</sub>: 28 000 g/mol, M<sub>n</sub>: 17 000 g/mol.

## Beispiel 12

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus 2,5 Gt des Copolymeren aus Beispiel 11, 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 µm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampfampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm<sup>2</sup>). Danach wird der Wafer 1 min bei 80°C gehalten und mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 120 s lang entwickelt. Strukturen von 0,50 µm (line/space) werden noch aufgelöst.

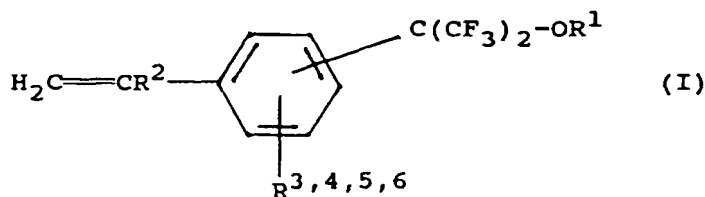
## Beispiel 13

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus 2,5 Gt des Copolymeren aus Beispiel 3 (80 mol-% 4-(1-tert.-Butoxycarbonyloxy-2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethyl)-styrol und 20 mol-% 4-(2,2,2-Trifluor-1-hydroxy-1-trifluormethylethyl)-styrol), 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch ein Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 µm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampfampe und einem zwischengeschalteten Interferenzfilter mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (25 mJ/cm<sup>2</sup>). Danach wird der Wafer 1 min bei 90°C gehalten und mit Anisol 120 s lang entwickelt. Strukturen von 0,55 µm (line/space) werden noch aufgelöst.

## Patentsprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine durch Säure abspaltbare Gruppe,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierten (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) Alkylrest,

R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff- oder Halogenatome, gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte aliphatische Reste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte aromatische Reste mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte araliphatische Reste mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R<sup>1</sup> eine Tri(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)alkylmethyl-, Di(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)alkyl-(C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>)aryl-methyl-, Benzyl-, Tri(C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>)alkylsilanyl-, (C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>)Alkoxycarbonyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydrofuranyl-Gruppe,



R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist und  
R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoffatome sind.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> eine tert.-Butoxycarbonyl-, Isopropoxycarbonyl-, Pentyloxycarbonyl-, Trimethylsilanyl-, tert.-Butyl- oder 1-Methyl-1-phenyl-ethylgruppe, bevorzugt eine tert.-Butoxycarbonylgruppe ist.

4. Verbindung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R<sup>1</sup> para-ständig zu der gegebenenfalls substituierten Vinylgruppe  $-\text{CR}^2=\text{CH}_2$  ist.

5. Polymer mit mindestens 10 mol-% an Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.

6. Polymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 10 mol-% aus Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I und zum Rest aus Einheiten abgeleitet aus üblichen Vinylmonomeren besteht.

7. Polymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Homopolymer ist.

8. Polymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist, das neben den aus Monomeren der allgemeinen Formel I abgeleiteten Einheiten mit der für R<sup>1</sup> angegebenen Bedeutung auch solche enthält, in denen R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom ist.

9. Polymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I Einheiten abgeleitet aus Styrol enthält.

10. Polymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I Einheiten abgeleitet aus einem Ester oder Amid der Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält.

11. Polymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten abgeleitet aus Monomeren der allgemeinen Formel I Einheiten abgeleitet aus Vinylether enthält.

12. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mittleres Molekulargewicht von 2000 bis 100 000, bevorzugt von 5000 bis 40 000, aufweist.

13. Strahlungsempfindliches Gemisch mit einem polymeren Bindemittel, das durch Säure abspaltbare Seitengruppen aufweist, und einer bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 12 enthält.

14. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S})\text{X}$  ist, wobei X für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, ein Sulfat oder ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, p-Toluolsulfonat, Hexafluorpropansulfonat, steht.

15. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Nitrobenzylester, ein Bissulfonyldiazomethan, ein Pyrogallolsulfonsäureester oder ein Jodoniumsalz ist.

16. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Säurebildners im strahlungsempfindlichen Gemisch 55 bis 1 Gew.-%, insbesondere 10 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.

17. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels 45 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.

18. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17 enthält.

19. Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen oder zur Strukturierung von Halbleiter-Wafern, bei dem eine strahlungsempfindliche Schicht, die nach dem Trocknen eine Dicke von 0,1 bis 5 µm aufweist, auf ein in üblicher Weise vorbehandeltes Substrat aufgetragen, getrocknet, bildmäßig bestrahlt, gegebenenfalls auf Temperaturen von bis zu 150°C erhitzt und anschließend entweder mit einem wäßrigalkalischen Lösemittel zur Erzeugung eines positiven Bildes oder mit einem organischen Lösemittel zur Erzeugung eines negativen Bildes, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 17 enthält.